PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-215691

(43) Date of publication of application: 20.09.1991

(51)Int.Cl.

C25C 1/00 C25C 1/20

(21)Application number: 02-010996

(71)Applicant: KONICA CORP

(22)Date of filing:

19.01.1990

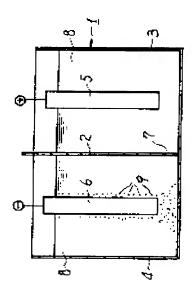
(72)Inventor: GOSHIMA NOBUTAKA

KOBOSHI SHIGEHARU

(54) METHOD AND DEVICE FOR RECOVERING SILVER FROM PHOTOGRAPHIC PROCESSING SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively recover silver at a high current density and a low electrolytic voltage at the time of recovering silver from a photographic processing soln. contg. a thiosulfite using an electrolytic device by forming an opening at a spot of a diaphragm where the anode and cathode are not opposed to each other. CONSTITUTION: The box type electrolytic cell 1 of PVC, etc., is separated by a flat diaphragm 2 of 'Tetoron (R)' woven fabric, etc., into an anode chamber 3 and a cathode chamber 4. A graphite anode 5 and a stainless steel cathode 6 are respectively set in both chambers 3 and 4, and one or ≥2 openings 7 are formed at a spot at the lower part of the diaphragm 2 where the anode 5 and the cathode 6 are not opposed to each other. A photographic processing soln. contg. a thiosulfite is charged into the cell 1 as an electrolyte 8, and reduced metallic silver grains 9 are deposited on the surface of the cathode 6 by electrolysis. As a result, the decrease in current efficiency, increase in electrolytic voltage and



generation of silver sulfide due to the presence of the diaphragm 2 and the thiosulfite are prevented, and silver is effectively recovered.

¹⁰ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-215691

lnt, Cl.C 25 C

1/00 1/20 識別記号

庁内整理番号

郵公開 平成3年(1991)9月20日

3 0 1 A 6919-4K 6919-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

❷発明の名称

写真処理液からの銀回収方法及び装置

②特 願 平2-10996

❷出 願 平2(1990)1月19日

⑩発 明 者 五 嶋

伸隆

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑩発 明 者 小 星

重 治

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑪出 願 人 コニカ株式会社

明細書

1. 発明の名称

写真処理液からの銀回収方法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) 隔膜により陽極室及び陰極室に区画された 電解装置を使用してチオ硫酸塩を含有する写真処 理液から銀を回収する方法において、前記隔膜の 陽極及び陰極が対向しない箇所に開口部を形成し たことを特徴とする写真処理液からの銀回収方法。

- (2) 隔膜により隔極室及び陰極室に区画された電解装置を使用してチオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀を回収する方法において、前紀隔膜の陽極及び陰極が対向しない箇所に開口部を形成しかつ電解液中にアミン類、グリコール類及びポリピニルピロリドン類から選択される少なくとも1種の化合物を添加することを特徴とする写真処理液からの銀回収方法。
- (3) 隔膜により隔極室及び陰極室に区画された、 チオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀を回収す るための装置において、該装置の陽極を隔降極が

対向しない箇所に開口部を形成した袋状隔膜に収容したことを特徴とする写真処理液からの銀回収装置。

(4) 開口部を形成した隔膜の開口率が30%以下 である請求項3に記載の銀回収装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、チオ硫酸塩を含有する写真処理液からの電解反応によって銀を回収する方法及び装置に関し、より詳細には写真処理工程においる子、協酸塩を含有する定着液及び漂白定着液等から隔膜電解槽を使用して電解反応により銀を電析回収する際に、前記隔膜の存在や前記チオ硫酸塩に起るで生ずる電流効率の低下や電解電圧の上昇及び硫化銀発生を防止する方法及び装置に関する。(従来技術)

感光材料は画像露光の後、例えばペーパー感光 材料処理においては、発色現像、漂白定者、水洗 及び/又は安定化の処理工程を経て処理される。 そしてこのような写真処理工程は、発色現像工程、

漂白工程、漂白定着工程、定着工程、安定化工程、 水洗工程等の工程を含み、各工程は別個の処理槽 において行われる。各処理工程における処理液中 には感光材料の乳剤中等から溶解した銀イオンが 存在し処理時間の経過に従って該銀イオン濃度は 徐々に上昇する。特に写真処理は感光材料中のハ ロゲン化銀と処理液のいわゆる不均一反応であり、 処理液中の各種処理薬剤がゼラチン膜中を移動し てはじめて反応が起こり、又その反応副生成物が 前記ゼラチン膜中を移動して処理液中に拡散して いくという条件の下で行われる。従って処理液中 に反応副生成物が多量に存在してくると、写真処 理性能にも影響が生じてくるために、特に銀イオ ンが蓄積した劣化処理液は新規処理液の補充によ るオーバーフローとして取り出し、あるいは劣化 液として抜き出して交換し、あるいは銀成分回収 を目的とした電解設備を処理槽に連結し、処理液 を該電解設備の電解槽と前記処理槽間で循環して 処理被中の銀イオンを前記電解槽内で電解反応に より回収するインライン再生等の諸方法を用いて

考えられるため、両極間に隔膜を設けて前記電解 槽を陽極室と陰極室に区画し該陰極室内で銀イオ (問題点を解決するための手段) ンの還元による金属銀の生成行う方法が提案され ている。この反応を行うと、副反応である鉄イオ ン(Ⅲ)の鉄イオン(Ⅱ)への還元反応は前記鉄イオ

収反応のみに電流が消費され高い電流効率で銀回 収を行うことが可能になる。

ン(Ⅱ)が消費されれば生じなくなり、以後は銀回

(発明が解決しようとする問題点)

この隔膜電解による銀回収方法では、電流効率 の上昇は確かに生ずるが期待されるほどではなく、 更に隔膜の有する抵抗により電解電圧の上昇が見 られて電力消費が大きくなって不経済となったり、 又硫化銀も発生し易くなり、電解槽の清掃及び洗 浄等の保守作業が必要となっている。

(発明の目的)

本発明は、隔膜を使用する電解反応によりチオ 硫酸塩を含有する写真処理液がら餟回収を行う際 に、該援回収電解を前記処理液中での硫化銀の発 生を抑制しながら、高電流効率及び低電解電圧等 処理が行われている。なお前述のオーバーフロー により取り出された処理液及び抜き出し及び交換 された劣化液も電解法によりその中に含まれる銀 イオンの回収が行われることが一般的である。

従来の前記銀回収用電解法は、陽へと陰極を収 容した無隔膜電解槽に前記高濃度の銀イオンを含 む処理液を導入し陰極上で銀(፲)イオンの還元を 行って金属銀を被降極上に析出させるかあるいは 陰極室中に浮遊させて電解(処理)液から分離し 回収するようにしている。しかしこの方法では写 真処理液中に含有される鉄錯塩中の鉄イオン(Ⅱ 及びⅢ)が陽極上で酸化される反応 (鉄(Ⅱ)→鉄 (Ⅲ)] と陰極上で還元される反応 (鉄(Ⅲ)⇒鉄 (肛))の両反応から成る酸化還元反応が生じ、 電流が無駄に消費されて銀回収に有効に利用され ず電流効率の上昇が望めなかった。

該欠点は鉄イオンが電解槽内を自由に泳動して 陽極及び陰極の両極に接触して電子の授受を行う いわゆる酸化還元反応により生ずるもので電解槽 に供給される電流のかなりの部分が無駄になると

の有利な電解条件で行うことを可能にする銀回収 方法及び装置を提供することを目的とする。

本発明は、第1に隔膜により陽極室及び陰極室 に区画された電解装置を使用してチオ硫酸塩を含 有する写真処理液から龈を回収する方法において、 前記隔膜の陽極及び陰極が対向しない箇所に開口 部を形成したことを特徴とする写真処理液からの 護回収方法であり、第2に第1の方法を実施する 際に電解液中にアミン類、グリコール類及びポリ ビニルピロリドン蠖から選択される少なくとも1 種の化合物を添加する方法であり、第3に隔膜に より陽極室及び陰極室に区画された、チオ硫酸塩 を含有する写真処理液から銀を回収するための電 解装置において、絃電解装置の隔極及び陰極を絃 関極が対向しない箇所に開口部を形成した袋状隔 膜に収容したことを特徴とする写真処理液からの 袋回収装置である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、隔膜電解槽を使用する写真処理液中

の銀イオンの電解回収の際に、隔膜の例えば下部 や背面のように隔極と陰極が対向していない箇所 に開口部を形成することにより硫化銀発生を防止 し、その結果電流効率を上昇させかつ電解電圧を 低減させて効率的に銀回収処理を行おうとするも のである。本発明では前記酬口部を形成しない場 合と比較して前記電流効率の上昇及び電解電圧の 低下は著しく、その効果は飛躍的なものである。

本発明における前記隔膜の閉口部形成は、前述の通り陽極及び陰極が対向しない箇所に行う。これは写真処理液中に含有される一方の電極室又は銀イオンが対極室へ流れ込んで再度逆反応により電波化されて元の状態に戻る酸化電でに近野が生ずることを防止するで開口部を形成して、又袋状隔膜を使用する電解槽では袋状隔膜を使用する電解槽では袋状隔膜を使用する電解槽では袋状隔膜を使用する電解槽では炎状隔膜の下面又は背面に開口部を形成することが好ましい。その閉口率((開口部面積)/(開口部が形成さ

画するクイブよりも、いずれか一方の電極特に陽極を袋状隔膜で包囲することにより該隔膜内に隔極室を形成し前記袋状隔膜の問囲に容量のい好ましい。これは極重なおの選元によりはずるものである。と解極を少ないのである。とかを強い、強いないのである。とが経過を強い、強いないのである。とがいるとは、1000年である。とが好ましい。

本発明の対象となる写真処理液はチオ硫酸塩を含む写真処理液であり、チオ硫酸塩は定著工程あるいは漂白定著工程で添加され接チオ硫酸塩は感光材料とともに引き続く工程にも若干量が送られるため、本発明は、定着工程、漂白定着工程、安定化工程及び水洗工程における写真処理液を対象とする。

なお開口部が形成された隔膜を使用するととも

れていない場合の隔膜の片面の面積))は閉口部の形成箇所にも依存するが、最大30%とすることができ、その範囲内で開口部を形成しない場合より電流効率の改善がみられ、かつ電解電圧は前記開口部の開口率が大きくなるほど減少する。

本発明で使用される隔膜は、チオ硫酸塩を含有する写真処理液に対する耐性があれば特に限でして対する耐性があれば特に限でして、例えばイオン交換膜、素焼板、ボリプ板とレン等の有機高分子材料維の焼結板、圧着板とするが、大きなの焼結板のではが大きなるとなるとなるができる。 接属解析では近い大きない 退常の電解が はばかかかい 通常のではばかかから 連帯を使用する値がからなると電解を受ける。 とこれが 上昇する値が出ては 電力 から できる では なったり できる にば なったり 200 V / A / cd 以下であることが好ましい。

本発明における電解槽の構造は、平板状の隔膜 を電解槽の中央に設置して陽極室及び陰極室に区

に、チオ硫酸塩を含有する本発明の処理液(電解液)中にグリコール類、アミン類、ポリピニルピロリドン類等の化合物を添加すると、本発明の前記効果つまり電流効率の上昇及び電解電圧の低下等が更に改善することができる。

該添加化合物量は、グリコール類及びアミン類については電解液 1 4 当たり 1 ~ 50 g、好ましくは 5 ~ 30 g であり、ポリピニルピロリドン類については電解液 1 4 当たり0.01 ~ 50 g、好ましくは 0.05 ~ 30 g である。

次に添付図面に基づいて本発明に使用できる銀 回収用電解槽の好ましい例を説明するが、本発明 方法に使用されあるいは本発明装置を構成する電 解槽は、この電解槽に限定されるものではない。

第1図は、本発明において使用可能な平板隔膜型銀回収用電解権の一例を示す機略緩断面図である。

壁面が電気絶縁性の有機高分子材料例えばポリ 塩化ビニル樹脂から成る箱型の電解槽1はテトロン(商品名)機布等の平板隔膜2で陽極室3及び 陰極室 4 に区画され、両極室にはグラファイト製の陽極 5 及びステンレス製の陰極 6 がそれぞれ設置され、かつ前記隔膜 2 の下部の前記隔極 5 及び陰極 6 が対向しない部分には、1 又は 2 以上の閉口部 7 が形成されている。

写真処理工程の定著槽等から配答(図示略)を 通って供給される高濃度銀イオンを含む電解液 8 は、前記電解槽 1 内で電解処理され該電解液 8 中 の銀イオンは前記階種 6 表面で還元され金属銀粒 子 9 として階極 6 上に析出しあるいは陰極室 4 内 に浮遊又は陰極室 4 の底板上に堆積し適宜回収さ れる

第2図は、本発明において使用可能な登状隔膜 付銀回収用電解槽の例を示す機略縦断面図である。

壁面が電気絶縁性の有機高分子材料例えばポリ 塩化ビニル樹脂から成る箱型の電解槽11の側壁に 近接して板状のグラファイト製陽極15が設置され、 抜陽極15を収容する陽極室13は前記側壁と側面視 「コ」字状で下面に閉口部17が形成された隔膜12 により降極室14と区面されている。電解槽11中央

電解槽31を陽極室33と陰極室34とに区画している。 該陽極室33及び陰極室34の少なくとも一方には、 処理被供給パイプ(図示略)によりチオ硫酸塩及 び銀イオシを含有する定着工程の処理液が電解液 38として供給され、同様に金属銀粒子39が陰極36 上に析出し又は陰極室34内に浮遊しあるいは陰極 室34の底板上に堆積し適宜回収される。

第1図、第2図及び第3図の各電解槽では、電流効率が向上しかつ電解電圧が低下して効果的に処理液中の銀イオンの電解による回収を行うことができる。又隔膜に閉口部が形成される箇所であるため、陰極が対向していない箇所であるため、陰極である。ないないのであるに強化された金属銀粒子が前記閉口部を通って展極に達し陽極上で酸化されて元の銀イオンに戻るといった酸化還元反応は殆ど生ずることがない。(客様例)

以下に本発明方法によるチオ硫酸塩を含有する 写真処理液からの銀回収の実施例を記載するが、 該実施例は本発明を限定するものではない。 <u>実施例</u>1 には、円筒状のステンレス製回転陸極16が設置され該陰極16はモータ21の国転力を回転軸22及び連結板23を介して受け取ることにより国転する。前記陽極室13及び陰極室14の少なくとも一方には、処理液供給パイプ(図示略)によりチオ硫酸塩解液び銀イオンを含有する定着工程の処理液が電解液18として供給される。前記回転陰極16と電解液18中の銀イオンとの接触を促進している。該銀イオンは第1図の場合と同様に前記陰極16上で運元されて金属銀粒子として該陰極16上に折出し又は陰極室14内に浮遊しあるいは陰極第14の底板上に堆積し適宜回収される。

第3図は、本発明において使用可能な袋状隔膜付銀回収用電解槽の他の例を示す機略縦断面図である。

箱型の電解槽31内には板状の陽極35及び陰極36 が設置され、鞍陽極35は、前記陰極36と反対側の 背面側に上下2個の閉口部37が形成され上面が開 口する袋状の隔膜32に包囲され、該隔膜32が前記

隔膜に形成する開口部の効果を検討するために、第2図に示しかつ下記に示す仕様を有する箱型電解槽を使用して次の組成の運白定着液のランニング液から、下記に示す電解条件で電解銀回収試験を行った。隔膜としては第1表に示すように、隔壁の下面及び側面に開口部を形成した隔膜(比較)を使用し、それぞれの隔膜について電流効率、電解電圧、硫化銀量及び銀イオン回収率を算出し、その結果を第1表に纏めた。

(隔膜型電解槽仕様)

電解槽サイズ: 縦500m×横500m×高さ700m 隔極: 縦250m×横500m×厚さ10mである市版 のグラファイト板4枚を隔膜である袋状チ トロン繊布で包囲し使用

陰極: 直径350 mx × 高さ500 mm のステンレス類板 (SUS316)を200 回/分の回転数で使用

隔膜: テトロン (商品名) 機布

(電解条件)

		(大) 四 四 成	正と口と	記念を表える。	和 A A	生成硫化銀 單 mt%	後回必事
及び書面 10 41.4 4.2 2.3 2.5 42.8 4.1 1.1 1.5 3.9 39.2 3.9 1.3 3.9 1.3 35.8 35.8 3.7 1.2 4.9 回位間 10 37.3 3.9 4.7 1.2 25 34.8 3.6 4.5 35.1 35.0 38.8 4.3 5.1	贵	藩	5		4.3	0 7	
対応解所 20 43.5 4.2 1.5 25 42.8 4.1 1.1 30 39.2 3.9 1.3 35 36.8 3.7 1.2 回位置 10 37.3 3.9 4.7 20 36.4 3.8 4.6 25 34.8 3.6 4.5 30 31.3 3.3 4.3 なし 0 38.8 4.3 5.1		の無	10		4.2	, c	
25 42.8 4.1 1.1 30 39.2 3.9 1.3 35 36.8 3.7 1.2 4.9 回位間 10 37.3 3.9 4.7 2.5 34.8 3.6 4.5 35.1 4.2 4.3 3.1 3.3 3.3 4.3 3.5 4.3 3.5 4.3 5.1	岩	極	20		2.5		
35 36.8 3.7 1.2 35 36.8 3.7 1.2 回位間 10 37.3 3.9 4.7 20 36.4 3.8 4.6 25 34.8 3.6 4.5 30 31.3 3.3 4.3 なし 0 38.8 4.3 5.1	i		52			1.5	
 35 36.8 3.7 1.2 函数数数 5 37.7 4.2 4.9 回位置 10 37.3 3.9 4.7 20 36.4 3.8 4.6 25 34.8 3.6 4.5 30 31.3 3.3 4.3 なし 0 38.8 4.3 5.1 	Z.		30			· ~	
 知路協立 5 37.7 4.2 4.9 回位間 10 37.3 3.9 4.7 20 36.4 3.8 4.6 25 34.8 3.6 4.5 30 31.3 3.3 4.3 なし 0 38.8 4.3 5.1 			35			1.2	96.5
回位間 10 37.3 3.9 4.7 20 36.4 3.8 4.6 25 34.8 3.6 4.5 30 31.3 3.3 4.3 35 28.2 3.2 4.3 なし 0 38.8 4.3 5.1		婚	5			0 7	L 1
20 36.4 3.8 4.6 25 34.8 3.6 4.5 30 31.3 3.3 4.3 35 28.2 3.2 4.3 4.3 5.1	丑	13	21				
25 34.8 3.6 4.5 30 31.3 3.3 4.3 35 28.2 3.2 4.3 4.3 5.1			20			9	
30 31.3 3.3 4.3 35 28.2 3.2 4.3 42.0 38.8 4.3 5.1			22			. A.	٠.
4.3 4.3 5.1 4.3 5.1	-		30		_	4.3	
0 38.8 4.3 5.1	*		35			4.3	95.6
_		なって	0	38.8	4.3	5.1	95.8

合と比較すると、全ての場合に電流効率が高く、 電解電圧はやや高く、生成硫化銀量が低く、かつ 銀イオン回収率が高くなっている。

実施例 2

**

実施例1で使用した回転陰極型電解補を使用しかつ実施例1と同一電解条件で下記組成の定着ランニング液からの電解銀回収を行い、陽極-隔膜間距離の電流効率、電解電圧及び生成硫化銀量(回収銀に対する重量%)への影響を検討し、その結果を第2表に纏めた。なお隔膜にはその陽極下面に対応する位置に開口率20%となるように開口部を形成した。

(定着ランニング液の組成)

チオ硫酸アンモニウム	200 g / £
無水重亜硫酸ナトリウム	18 g / £
メタ亜硫酸ナトリウム	38/2
E D T A - 2 N a	0.88/2
炭酸ナトリウム	148/2
限イオン	5.63 g / 4
рН	7.4

印加電流: 直流50A

隔極電流密度: 1.11 A / dn * 陰極電流密度: 1.01 A / dn *

電解液量: 70 8 (全量を電解槽内に供給する

バッチ方式を採用)

(源白定着ランニング液の組成)

チオ硫酸アンモニウム

70 g / 2

亜硫酸アンモニウム

18 g / £

EDTA-Fe-NH4

150 g / £

銀イオン

8.32 g / R

酢酸とアンモニア水(28%) で p H を7.4 に調整した。

第1表から明らかなように、隔膜の陽極と陰極が対向しない位置に開口部を形成すると、隔膜に開口部が形成されていない場合と比較して開口率が30%までは電流効率が高く、全ての場合に電解電圧が低く、生成硫化銀量が小さく、かつ銀イオン回収率が高くなっており、この傾向は開口率25%以下で特に顕著である。又対向しない箇所に開口部を形成した場合を対向する箇所に形成した場

第 2 表

陽極からの 距離 ma	電流効率 %	電解電圧	生成硫化銀量 wt%
1 2 3 4 5 6 8 10 20	38.7 40.3 42.6 43.0 43.4 43.8 44.5 43.9	5.4 4.8 4.4 4.3 4.2 4.1 4.1 4.0 3.9	3.1 2.3 1.7 1.7 1.5 1.4 1.4 1.3

第2表から、陽極面から隔膜までの距離は3m以上、好ましくは5m以上の場合に電流効率が高くかつ電解電圧が低く硫化銀発生量も少ないことが判る。

又実施例1で使用した漂白定着ランニング液を 使用して間様に本実施例の試験を行ったところ、 第2表とほぼ間機の結果が得られた。

実施例3

実施例1で使用した電解槽及び漂白定着ランニン グ液を使用し、アミン類、グリコール額及びポリビ ニルピロリドン類の添加効果を検討するために、 該添加物を陽陰関極液に含む場合と含まない場合 の電波効率、電解電圧及び生成硫化銀量(回収銀 に対する重量%)を算出し比較した。その結果を 第3表に示す。なお隔膜にはその陽極下面に対応 する位置に開口率20%となるように開口部を形成 し、電解条件は実施例1と同一とした。

第 3 表

添加化合物	合有機度	電流勁率 另	電解電 圧 V	硫化銀量wt%
なし	, Q	40.7	4.1	2.5
PVP	0.5	42.3	4.2	0.3
	5.0	43.1	4.1	<0.1
	10.0	45.6	4.2	<0.1
EDA	5	41.7	4.3	0.5
	10	42.2	4.4	0.3
	30	42.4	4.4	0.3
E G	5	41.9	4.2	0.7
	1:0	42.8	4.3	0.5
	30	43.3	4.4	0.2

第 4 表

設	定条件	電波効 率 %	電解電 圧 V	硫化酸 量ut%
降極電流密	度 0.1A/dm ² 0.5 1.0 5.0 10.0 15.0 20.0	43.9 43.7 42.9 42.1 41.8 40.1 37.6	3.5 3.6 3.8 4.1 4.2 4.5	<0.1 <0.1 <0.1 0.3 0.5 1.1 1.6
隔膜抵抗	50V/A/cm* 100 200 300 400	42.0 42.2 42.5 42.4 42.3	4.0 4.1 4.2 4.5 4.7	0.2 0.2 0.3 0.6 0.9

陰価: 縦180 ma × 横120 ma ×厚さ 2 mm のステンレス 類板 (SUS 316) 1 枚を使用

隔膜: 縦200 mm ×横150 mm ×厚さ3 mm のポリプロ ピレン製繊維統結板 1 枚を使用し開口率20% 平均開口径50 μ m で陽陰極の対向しない箇所 に開口部を形成

(電解条件)

印加電流: 0.9 ~36A (標準: 9A)

第3表から明らかなように、チオ硫酸塩を含有する写真処理液中にアミン類、グリコール類又はポリピニルピロリドン類を添加すると、無添加の場合と比較して電流効率が上昇し硫化銀発生量が 低下することが判る。

なお本実施例の添加化合物を隔極室の隔極液の みに添加して同一条件で銀回収を行ったが、その 結果は第3表とほぼ何じであった。

実施例 4

下記仕様を有する第3回に示した隔膜付電解権を使用して実施例1の漂白定着ランニング液からの銀回収を行い、最適電流密度、隔膜抵抗について試験検討し、その結果を第4表に獲めた。なお本試験は他の条件を標準状態に設定し、陽極電流密度又は隔膜抵抗のみを変化させて、電流効率、電解電圧及び生成磁化銀量を測定した。

(隔膜付電解槽仕様)

電解槽サイズ:縦200 ma×横200 ma×高さ150 ma 隔極: 縦180 ma×横120 ma×厚さ 5 maである市販 のグラファイト板 1 枚を使用

陽極電流密度: 0.5~20 A / dm²(標準 5 A / dm²) 陰極電流密度: 0.5~20 A / dm²(標準 5 A / dm²) 陽極- 陽膜間距離: 5 mm

電解液量: 4 8

添加化合物: 0.5g/ & のポリビニルピロリドン

を陽極液中に添加

第4表から明らかなように、陽極電流密度を10.0 A / dm[®] 以下、特に5.0 A / dm[®] 以下にすると電流効率が上昇しかつ電解電圧を低下させる効果が大きく、かつ硫化銀生成量を小さくすることが出来ることが判る。又隔膜抵抗は単位電流当ため200 V / A / cd以下で特に電解電圧が低下し好ましいことが判る。

(発明の効果)

本発明方法は、隔膜電解法によりチオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀回収を行う際に、隔陰 極が対向しない箇所に関ロ傷を形成した隔膜を使 用して電解観回収処理を行う方法である(請求項 1)。終方法によると電流効率が上昇しかつ電解 電圧が低下して低電力量で効果的な銀回収を行う ことができる。

又隔膜に開口部を形成するだけでなく、電解液中にアミン類、グリコール類及びポリピニルピロリドン類を添加すると(請求項 2)、前述の電流効率の上昇及び電解電圧の低下の傾向がより顕著になる。

更に陽陰極が対向しない箇所に穴が形成された 袋状隔膜に陽極を収容した級回収装置(請求項 3) では、隔膜に形成した開口部による電流効率の上 昇及び電解電圧の低下だけでなく、銀イオンの選 元に直接関与しない陽極室体積を減少させ、つま り銀イオンに直接関与する陽極室の体積を増加さ せることにより、銀回収をより有効に行うことを 可能にする。

この場合に隔膜を隔極に近付け過ぎると電流効率の低下や電解電圧の上昇を招くため、前記隔膜-隔極間距離は3m以上とする(請求項4)ことが好ましい。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は、それぞれ本発明

において使用可能な隔膜型銀回収用電解槽の一例 を示す概略緩断面図である。

1、11、31··· 電解槽 2、12、32··· 陽膜 3、13、33··· 陽極室 4、14、34·· 陰極室 5、15、35··· 陽極 6、16、36·· 陰極 7、17、37··· 閉口部 8、18、38··· 電解液 9、19、39··· 金属銀粒子 21···モータ

22・・回転軸 23・・連結板

特許出願人 コニカ株式会社 同代理人 弁理士 森 格 之(生空)

